

SPT 高等院校选用教材

化学类

有机硅聚合物导论

周宁琳 编

科学出版社

内 容 简 介

本书是有机硅聚合物方面的一本教材,是编者总结长期教学经验,并结合最新发展形势编写而成的。全书共分10章:前两章简单介绍高分子化合物的基本概念和合成基础;第三章和第四章介绍有机硅的基本概念和单体生产;第五章至第七章分别介绍有机硅聚合物的三大类产品——硅油、硅橡胶和硅树脂;第八章介绍硅烷偶联剂及其应用;第九章介绍有机硅化合物的基本分析方法;最后一章展望了有机硅聚合物的发展趋势。各章末附有可供学生练习和思考的习题。

本教材可供高等院校材料、高分子、应用化学、化学教育专业及相关专业的高年级学生和研究生使用,也可供从事有机硅科研和生产的技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机硅聚合物导论/周宁琳编, -北京:科学出版社, 2000

(高等院校选用教材)

ISBN 7-03-008100-5

I. 有… II. 周… III. 含硅高聚物-高等学校-教材 IV. O634.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 111922 号 691 号

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

北京双青印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

2000年5月第 一 版 开本:787×960 1/16

2000年5月第一次印刷 印张:15 3/4

印数:1—4 000 字数:307 000

定价:23.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换<环伟>)

14175
4

前 言

有机硅聚合物是特种高分子材料，它是在第二次世界大战期间作为飞机、火箭的特殊材料而发展起来的。由于有机硅材料具有一系列的优异性能，迄今已发展成为技术密集、在国民经济中占有一定地位的新型化工体系，并使各行业获得了巨大的经济效益。特别是近年来，由于高新技术的发展，有机硅聚合物的品种已明显向功能型、精细化、专用化、系列化的方向发展，其数量多达 5000 余种，并且还在不断增加。它是最能适应时代要求和发展最快的材料之一，所以世界许多国家在此领域不惜大量投入。现在，有机硅化学的基础理论、生产技术、产品应用等，已涉及许多学科领域，是一个极有发展前途的行业。

我国有关有机硅学科方面的书籍较少，适用于高等院校学生的教科书就更不多见。为使初学者能在较少的学时内，从基础的角度较好地了解有机硅聚合物的全貌，并掌握有机硅的基本概念、特性及应用，编者编写了这本教材。有机硅这一学科是理论知识和应用密切联系的，而且有机硅技术的发展是以产品开发为中心的，所以本教材在编写中尽可能地注意理论联系实际，在学用结合上下功夫，以提高学生的学习兴趣。

有机硅聚合物品种繁多，新技术发展迅速，在有限的篇幅内不可能一一介绍，所以本教材只重点介绍了基础知识和聚有机硅氧烷典型的产品和有机硅常用的分析方法。同时本教材对有机硅的发展历史、现状和动向有较全面的介绍，以便读者对这些方面也有深入的了解。

教材各章末附有供学生练习和思考的习题。这些习题将对启发学生的思路，帮助学生理解基本理论，培养学生解决实际问题的能力上会有良好的促进作用。

本教材是在总结编者多年的教学经验的基础上，收集其他大量资料编写而成的。在编写过程中，参阅了书末参考文献中所列的和未能一一列出的有关著作，特向原著作者致谢并祈望谅解。初稿写成之后，承蒙南京大学化学化工学院夏小仙教授审阅并提出了许多宝贵意见，李东辉高级工程师和南京师范大学化学系也对本书的完成给予了大力支持，在此一并致谢。

限于编者水平，书中难免存在缺点、错误，恳请读者批评指正。

编 者

1999 年 9 月

目 录

第一章 绪论	(1)
1.1 高分子化合物的基本概念	(1)
1.1.1 高分子化合物	(1)
1.1.2 聚合物的命名	(2)
1.1.3 聚合物的分类	(2)
1.2 聚合反应类型	(3)
1.3 高分子化合物的分子量及其分布	(4)
1.3.1 分子量的多分散性及平均分子量	(4)
1.3.2 分子量分布	(5)
1.4 高聚物的结构和性能	(5)
1.4.1 高分子化合物的几何形状	(5)
1.4.2 大分子的构造	(6)
1.4.3 高分子的物理状态和主要性能	(7)
1.5 聚合物的降解和老化	(8)
1.6 研究高分子化学的主要内容及其研究方法	(9)
习题	(9)
第二章 高分子合成基础	(11)
2.1 缩聚反应	(11)
2.1.1 缩聚反应的基本概念	(11)
2.1.2 缩聚反应的特点	(12)
2.1.3 线型缩聚物分子量的控制	(14)
2.1.4 体型缩聚及凝胶点的预测	(16)
2.2 自由基聚合	(18)
2.2.1 自由基及自由基聚合的单体	(18)
2.2.2 自由基聚合反应历程	(19)
2.2.3 引发剂和引发作用	(21)
2.2.4 聚合反应速率的变化	(23)
2.2.5 加聚反应实施方法	(24)
2.3 聚合物的化学改性	(25)
2.3.1 共聚合反应	(25)
2.3.2 高分子的化学反应	(29)

2.4 开环聚合·····	(30)
习题·····	(32)
第三章 新型高分子材料有机硅 ·····	(34)
3.1 有机硅发展简史·····	(34)
3.2 有机硅化合物的命名·····	(38)
3.2.1 硅烷衍生物·····	(38)
3.2.2 硅氧烷类及硅醇类·····	(39)
3.2.3 硅氮烷类和硅胺类·····	(40)
3.2.4 MDTQ 命名法·····	(41)
3.3 元素硅及其有机化合物的特性·····	(42)
3.3.1 元素硅的一般性质·····	(42)
3.3.2 硅与碳化学性质的比较·····	(42)
3.3.3 $d\pi-p\pi$ 配键·····	(45)
3.3.4 $d\pi-p\pi$ 配键的特点·····	(47)
3.3.5 三甲硅基的特点·····	(52)
3.4 硅原子的取代反应机理·····	(53)
3.5 硅成键的类型和特征·····	(55)
3.5.1 Si—O 键·····	(55)
3.5.2 Si—C 键·····	(56)
3.5.3 Si—Cl 键·····	(57)
3.5.4 Si—H 键·····	(58)
3.5.5 Si—OH 键·····	(59)
习题·····	(60)
第四章 有机硅单体的制备 ·····	(62)
4.1 概述·····	(62)
4.2 有机卤硅烷的合成方法·····	(62)
4.2.1 直接法·····	(62)
4.2.2 特殊硅烷合成法·····	(63)
4.3 甲基氯硅烷的合成·····	(65)
4.3.1 格氏试剂法合成甲基硅单体·····	(66)
4.3.2 直接法合成甲基硅单体·····	(68)
4.3.3 影响直接合成法的因素·····	(71)
4.4 苯基氯硅烷的合成·····	(73)
4.4.1 直接法合成苯基硅单体·····	(73)
4.4.2 热缩合法合成苯基硅单体·····	(75)
4.5 其他有机硅单体·····	(76)

4.5.1 乙烯基氯硅烷·····	(77)
4.5.2 乙基氯硅烷·····	(77)
4.5.3 三氯硅烷·····	(78)
4.5.4 烷氧基硅烷·····	(79)
习题·····	(79)
第五章 硅油 ·····	(81)
5.1 硅油的性能·····	(82)
5.2 一般用途类硅油·····	(85)
5.2.1 甲基硅油·····	(85)
5.2.2 甲基苯基硅油·····	(89)
5.2.3 乙基硅油·····	(91)
5.2.4 高真空扩散泵用硅油·····	(92)
5.3 改性硅油·····	(93)
5.3.1 共聚硅油·····	(93)
5.3.2 功能性硅油·····	(97)
5.4 硅油制品及应用·····	(104)
5.4.1 硅脂·····	(104)
5.4.2 有机硅织物柔软整理剂·····	(104)
5.4.3 有机硅消泡剂·····	(107)
5.4.4 硅油脱模剂·····	(109)
5.4.5 抗静电剂·····	(110)
5.4.6 硅油的用途·····	(110)
习题·····	(111)
第六章 硅橡胶 ·····	(112)
6.1 硅橡胶的组成·····	(112)
6.1.1 生胶·····	(112)
6.1.2 填料·····	(112)
6.2 硅橡胶的性能·····	(114)
6.3 聚合反应·····	(118)
6.3.1 缩聚反应·····	(118)
6.3.2 开环聚合·····	(119)
6.4 高温硫化硅橡胶·····	(120)
6.4.1 二甲基硅橡胶·····	(121)
6.4.2 甲基乙烯基硅橡胶·····	(121)
6.4.3 甲基苯基乙烯基硅橡胶·····	(124)
6.4.4 甲基乙烯基三氟丙基硅橡胶·····	(125)

6.4.5	腈硅橡胶	(127)
6.4.6	苯撑硅橡胶	(128)
6.4.7	乙基硅橡胶	(130)
6.4.8	硅氮橡胶	(131)
6.4.9	高温硫化硅橡胶的应用	(133)
6.5	室温硫化硅橡胶	(134)
6.5.1	单组分室温硫化硅橡胶	(136)
6.5.2	双组分缩合型室温硫化硅橡胶	(139)
6.5.3	加成硫化型硅橡胶	(141)
6.5.4	RTV 硅橡胶的应用	(145)
	习题	(145)
第七章	硅树脂	(147)
7.1	硅树脂的性能	(148)
7.2	硅树脂的种类及其制备方法	(149)
7.2.1	甲基硅树脂	(149)
7.2.2	苯基硅树脂	(151)
7.2.3	甲基苯基硅树脂	(152)
7.2.4	聚合型硅树脂	(155)
7.2.5	加成型硅树脂	(156)
7.3	有机树脂改性硅树脂	(156)
7.3.1	有机硅-聚酯共聚物	(157)
7.3.2	有机硅-环氧共聚物	(158)
7.3.3	有机硅-酚醛共聚物	(159)
7.4	硅树脂的应用	(160)
7.4.1	有机硅绝缘漆	(160)
7.4.2	有机硅涂料	(162)
7.4.3	有机硅黏接剂	(165)
7.4.4	有机硅塑料	(166)
	习题	(167)
第八章	硅烷偶联剂	(168)
8.1	概述	(168)
8.2	硅烷偶联剂的作用机理	(169)
8.2.1	化学键理论	(169)
8.2.2	表面浸润理论	(171)
8.2.3	变形层理论	(171)
8.2.4	拘束层理论	(172)

8.2.5 可逆水解键理论	(172)
8.3 硅烷偶联剂的品种、性质及其合成	(173)
8.3.1 硅烷偶联剂的品种	(173)
8.3.2 硅烷偶联剂的性质	(176)
8.3.3 硅烷偶联剂的合成	(178)
8.3.4 α -官能团硅烷偶联剂	(182)
8.4 硅烷偶联剂的应用	(184)
8.4.1 应用工艺	(184)
8.4.2 玻璃纤维增强塑料(玻璃钢)	(184)
8.4.3 在矿物粉末填料方面的应用	(186)
8.4.4 在胶黏剂和密封剂中的应用	(187)
8.4.5 在涂料及油墨中的应用	(188)
8.4.6 在橡胶加工中的应用	(188)
8.4.7 在新材料中的应用	(189)
8.4.8 在其他方面的应用	(194)
习题	(195)
第九章 有机硅化合物的分析	(196)
9.1 有机硅化合物的分析	(196)
9.1.1 有机硅化合物的鉴定	(196)
9.1.2 有机硅化合物的定性定量分析	(196)
9.2 有机硅单体的分析	(200)
9.2.1 甲基氯硅烷的气相色谱分析	(200)
9.2.2 三氯氢硅的气相色谱分析	(202)
9.2.3 甲基苯基氯硅烷的气相色谱分析	(204)
9.2.4 甲基含氢氯硅烷的分析	(205)
9.2.5 乙烯基三氯硅烷的分析	(206)
9.2.6 烷基氯硅烷中氯含量的测定	(207)
9.3 硅油及其制品的分析	(208)
9.3.1 甲基氯硅烷纯度的分析	(208)
9.3.2 触媒四甲基氢氧化铵的分析	(208)
9.3.3 运动黏度的测定	(209)
9.3.4 折射率的测定	(210)
9.3.5 比重的测定	(210)
9.3.6 凝固点的测定	(211)
9.3.7 闪点的测定	(212)
9.3.8 硅油黏度温度系数的测定	(212)

9.3.9 苯基硅油中苯基含量的测定	(213)
9.3.10 硅脂及化妆品的分析	(214)
9.4 硅橡胶的分析	(214)
9.4.1 二甲基二氯硅烷纯度的测定	(214)
9.4.2 成品橡胶的分析	(215)
9.4.3 甲基乙烯基硅橡胶中乙烯基含量的测定	(216)
9.4.4 腈硅橡胶中腈基含量的测定	(217)
9.4.5 未知硅橡胶的分析	(218)
9.5 硅树脂的分析	(219)
9.5.1 原料的分析	(219)
9.5.2 缩聚速度(凝胶化时间)的测定	(219)
9.5.3 成品检验	(219)
9.5.4 硅树脂中烷氧基含量的测定	(221)
9.5.5 硅树脂及其涂料的分析	(222)
9.6 鉴定有机硅化合物的光谱法	(222)
9.6.1 红外光谱	(223)
9.6.2 紫外光谱	(225)
9.6.3 质谱	(225)
9.6.4 拉曼光谱	(225)
9.6.5 发射光谱	(225)
第十章 有机硅化学前沿	(227)
10.1 概述	(227)
10.2 生物有机硅材料	(227)
10.2.1 医疗级有机硅橡胶	(228)
10.2.2 有机硅在医学上的应用	(229)
10.2.3 有机硅在药物上的应用	(229)
10.3 耐高温的有机硅材料	(231)
10.3.1 碳化硅材料	(231)
10.3.2 氮化硅材料	(232)
10.4 功能性有机硅材料	(233)
10.4.1 电功能高分子材料	(233)
10.4.2 非线性光学材料	(234)
10.4.3 高分子液晶	(235)
10.5 有机硅发展展望	(236)
参考文献	(237)

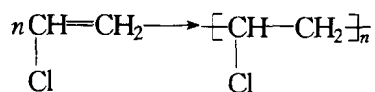
第一章 绪 论

1.1 高分子化合物的基本概念

1.1.1 高分子化合物

高分子化合物是一类品种繁杂、应用广泛、存在普遍的天然或人工合成物质。例如自然界的蛋白质、淀粉、纤维等物质；合成物质塑料、橡胶、纤维等。高分子化合物是指分子量很大的化合物，常见高分子的分子量一般在 $10^3 \sim 10^7$ 之间，其分子由千百万个原子彼此以共价键相连（少数高分子也以离子键相连）而组成。它们的分子量虽大，原子虽多，但它们的结构却很规律性，一般是由一种或几种简单的化合物经过不断重复而组成，天然的和合成的高分子化合物都是如此。

高分子又称聚合物 (polymer)，通常把合成聚合物所用的低分子原料称单体 (monomer)。由单体经化学反应形成聚合物的过程称为聚合反应。许多相同的小分子聚合成线型大分子，像一条长长的链，称这种链状分子为“分子链”，其中每个重复结构单元 (repeating unit) 称为链节。如以氯乙烯为原料聚合而成的聚氯乙烯：



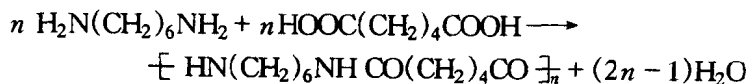
在此， $\left[\text{CH}_2-\text{CH Cl} \right]_n$ 是聚氯乙烯的结构式，它表示其分子是由 n 个基本结构单元 $-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$ 重复连接而成，所以其结构单元又称重复结构单元； n 代表重复结构单元的数目，又称聚合度 (degree of polymerization)，简称 $\overline{\text{DP}}$ 。氯乙烯的结构单元与单体的原子种类和原子数目完全相同，故其结构单元又可称为单体单元。但是，对由两种单体经反应得到的缩聚物而言，其重复结构单元是由两种结构单元组成，其结构单元与单体的组成不完全相同，不能称为单体单元。因此在某些情况下：重复结构单元 = 链节 $\neq$ 基本结构单元。

对于线型高分子，聚合物的分子量等于聚合度 $\overline{\text{DP}}$ (或链节 n) 和重复单元式量 M_0 的乘积：

$$M = \overline{\text{DP}} \cdot M_0 = n \cdot M_0$$

在这类聚合物中，重复单元、结构单元、单体单元是相同的。

有的高分子聚合物，基本结构单元与重复结构单元不同。例如由己二胺和己二酸缩聚制得的聚酰胺：



1107960

另外,在分子化合物两端可能还有被称为端基的基团存在,因其在分子化合物中占的比例很小,所以在写结构式或计算分子量时经常略去。

1.1.2 聚合物的命名

聚合物没有统一的命名法,一种聚合物常有几种名称。直到 1972 年,国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)才公布了一个类似有机化合物的系统命名法。

最简单的命名是以单体或假想单体的名称为基础,前面冠以“聚”。如丙烯的聚合物称为聚丙烯,苯乙烯的聚合物称为聚苯乙烯,聚乙烯醇则是假想单体“乙烯醇”的聚合物。

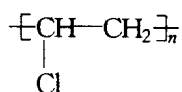
由两种不同的单体经缩聚反应制成的聚合物,常取两单体的简名并在其后缀以“树脂”二字来命名,如苯酚和甲醛、甘油和邻苯二甲酸酐的缩聚产物分别称酚醛树脂、醇酸树脂。

也有以聚合物结构特征来命名的。如主链上有酰胺结构的一类聚合物的统称为聚酰胺;主链上有酯结构的一类聚合物统称为聚酯。

此外,有少数聚合物是根据重复结构单元命名的,而不参考其原始单体,主要例子是聚硅氧烷。例如, $[-(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n$ 称作聚二甲基硅氧烷。

根据原料命名的方法十分简单,但也易混淆,因为同一种高分子可以由不同的原料来制备,按原料命名易衍生出多种名称。

IUPAC 提出的系统命名法在进行命名时遵循下列准则:(1) 确定重复结构单元;(2) 排好重复单元中次级单元的次序;(3) 给重复单元命名,在重复单元名称前加一“聚”字即为聚合物的名称。例如聚氯乙烯,书写重复单元时应先写有取代基的部分:



其学名为聚(1-氯代乙烯)。

另外,聚合物名称有时很长,往往用英文缩写符号表示。如聚二甲基硅氧烷(polydimethylsiloxane)的符号是 PDMS,聚甲基丙烯酸甲酯[poly(methyl-methacrylate)]的符号是 PMMA,每一字母均大写。

1.1.3 聚合物的分类

我们可以从不同的角度对聚合物进行多种分类。聚合物主要用作材料,根据制成材料的性能和用途习惯上将聚合物分为塑料、橡胶、纤维三大类,也就是我们常说的三大合成材料,现在也有加上涂料、黏合剂分为五大类的,而功能高分子已成为新的一类,后三类均属精细化学品范畴。

从高分子化学的角度来分,以有机化合物分类为基础,根据主链结构可将聚合物分为碳链、杂链和元素有机高分子三类。例如聚乙烯、聚苯乙烯、聚丁二烯等其高

子主链全部由碳原子构成,属碳链聚合物。聚醚、聚氨酯、聚酯等主链中除碳原子外,尚有氧、氮、硫等杂原子,属杂链聚合物。主链中没有碳,而是由硅、氧、铝、钛、硼等元素构成,而其侧基可以为含碳基团,如聚二甲基硅氧烷等,属元素有机聚合物。

另外,也可按高分子的形状来分类,可分为线型、支化型、体型、星型、梳形、梯形聚合物等。线型聚合物是由许多相同的结构单元重复连接而成;而在高分子主链上存在不同长度支链的聚合物则为支链聚合物;体型聚合物则是在高分子链间存在着化学键合,从而得到的网状结构的聚合物。

1.2 聚合反应类型

由低分子单体合成聚合物的反应称作聚合反应。聚合反应有许多类型,现择要介绍两种分类法。

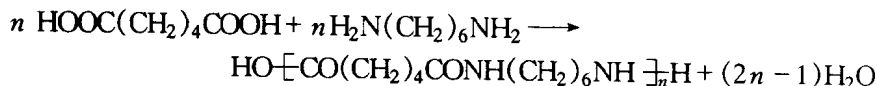
一、按单体和聚合物组成和结构上的变化分类

按单体和聚合物组成和结构上的变化分类,可将聚合反应分为加聚反应和缩聚反应两大类。

加聚反应中单体通过双键的加成反应形成聚合物,无低分子物生成,聚合物和原料具有相同的化学组成,主链一般为碳链。例如我们上面所例举的氯乙烯聚合的反应。

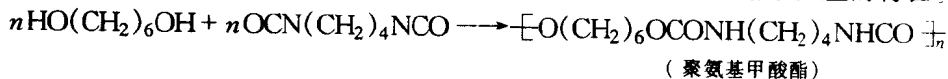
此外羰基化合物和环状化合物也可以进行加聚反应。

缩聚反应是通过一种或几种低分子物,它们含有两个或两个以上相同或不不同的官能团进行分子间的相互缩合而成,同时有小分子放出,聚合物和原料不同。主链是杂链。例如:



随着高分子合成的发展,陆续出现了许多新的聚合反应,如异构化聚合、氢转移聚合、基团转移聚合等。

但从聚氨酯的反应(又称氢转移聚合)看,反应没有低分子生成,元素组成没有变化,是加聚反应的特征;但反应是逐步进行的,结构为杂链,又具有缩聚反应的特征。



所以又提出按反应机理分类。

二、按反应机理分类

根据反应机理,聚合反应可分连锁聚合反应和逐步聚合反应。

连锁聚合反应其反应具有连锁反应的特征,反应有一活性中心,只要活性中心形

成,即能在瞬间形成分子量很高的聚合物。大多数加聚反应属于连锁聚合机理。根据活性中心不同可分为自由基聚合、阳离子聚合和阴离子聚合。

逐步聚合反应其反应是逐步进行的,每一步反应速率和活化能大致相同,反应速度慢、分子量小,反应可停止在任何一步。缩聚反应和聚氨酯反应都属于这类反应。

1.3 高分子化合物的分子量及其分布

分子量大是高分子化合物最基本的特征,聚合物的许多优良性能都与分子量大这一特征有关,聚合物的抗张强度、冲击强度、断裂伸长和可逆弹性与平均分子量密切相关,聚合物的强度也随分子量的变化而变化。一般来说,聚合度到达某一程度时,聚合物才显示高分子性能,才具有一定的强度。当然,分子量也不是越大越好,分子量过大,则聚合物熔体黏度过高,成型加工困难。因此在聚合物合成、成型加工及应用中,分子量是首先要考虑的一个重要指标。

1.3.1 分子量的多分散性及平均分子量

在高分子化合物中,绝大多数高分子化合物在生成过程中由于支化、交联、环化以及引发、增长、终止等情况不同,生成的分子链的长度或大小是不一致的。有的分子量大,有的分子量小。而高分子化合物是具有相同的链节结构,但分子量不同的同系物的“混合物”。这是一般小分子化合物所没有的特征,高分子化合物在分子量上呈现出的不均一性称为分子量的“多分散性”。因此,高聚物的分子量是指平均分子量,具有统计意义。各种不同的测定方法所测得的平均分子量的平均意义是不同的,数值也不一样。这是因为不同大小的分子对不同方法具有不同的影响,最常用的平均分子量有三种:

(1)数均分子量 $\overline{M}_n$

其定义是以聚合物重量按分子数平均而得的分子量。凡是以高分子溶液中以分子数为基础的测定方法,如端基分析、渗透压、沸点升高、冰点下降等法测定的分子量均为数均分子量。

$$\overline{M}_n = \frac{W}{\sum N_i} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \sum \widetilde{N}_i M_i$$

(2)重均分子量 $\overline{M}_w$

其定义是聚合物分子按重量平均所得的分子量。通常由光散射法测定。

$$\overline{M}_w = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \sum \widetilde{W}_i M_i$$

(3)黏均分子量 $\overline{M}_v$

其定义是由黏度法测定的分子量。

$$\overline{M}_v = \left(\frac{\sum N_i M_i^{\alpha+1}}{\sum N_i M_i} \right)^{1/\alpha} = \left(\frac{\sum W_i M_i^{\alpha}}{\sum W_i} \right)^{1/\alpha} = (\sum \widetilde{W}_i M_i^{\alpha})^{1/\alpha}$$

式中 N_i 、 W_i 、 M_i 分别代表体系中 i 为各种分子量的分子数、重量和分子量； $\bar{N}_i$ 、 $\bar{W}_i$ 分别代表各种分子量为 M_i 的分子的数量分数和重量分数； α 是与聚合物和溶剂有关的特性常数，它通常在 0.5~0.9 之间。

上述测定平均分子量的各种方法中，端基分析、沸点升高、冰点下降等分析法只适用于分子量不太高的聚合物（一般分子量小于 3×10^4 ）时可用，分子量较高的（ $10^4 \sim 10^7$ ）适宜用黏度法、光散射等方法。

对于聚硅氧烷而言，由于聚合方法、所用引发剂的量、链终止剂的数量不同，其分子量少则数百、多则至百万，所以分子量一般以其黏度来表征，可用多种方法来测定，如端基分析、黏度法等。一般硅氧烷在聚合时常伴有降解反应，使得产物的分子量分布较宽，这对做弹性体问题不大，但是对用于和其他高分子共聚的硅氧烷则要求分布窄，需用非平衡方法聚合才能得到。

1.3.2 分子量分布

聚合物的物理机械性能及加工性能不仅决定于它的平均分子量大小，而且与分子量大小的分布情况（称分子量分布）有密切关系。分子量分布有两种表示方法：

(1) 以 $\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$ 的比值来表示分子量分布的宽窄，该比值 d 称为多分散系数。对于分子量均一的体系 d 为 1，即 $\bar{M}_w = \bar{M}_n$ ；分散系数越大，表明分子量分布越宽。

(2) 分子量分布曲线，由累积重量分布曲线和微分重量分布曲线来描述。

由于高分子的性能更多地依赖于较大的分子，因此当我们要说明一个聚合物的性能时，应以重均分子量为依据，即用 $\bar{M}_w$ 来表征聚合物较 $\bar{M}_n$ 更恰当。

总之，聚合物的分子量及其分布如何，与其聚合反应机理、聚合反应条件有关。在高分子合成过程中，应根据需要来控制聚合物的分子量和分子量分布。以聚二甲硅氧烷(PDMS)为例，如果其分子量为数千，则可作为硅油使用；分子量数万，则可作为室温硫化硅橡胶使用；分子量数十万时，则可作为高温硫化硅橡胶使用。

1.4 高聚物的结构和性能

高分子结构可分为两部分，一是高分子的链结构（化学结构），二是高分子的聚集态结构（物理结构）。链结构指单个分子的结构和形态，聚集态结构指高分子材料整体内部的结构，如分子的取向和结晶。由于结构单元化学组成、排列方式不同，高分子聚集体中分子的堆砌方式不同，所以高分子的结构是极其复杂的。

1.4.1 高分子化合物的几何形状

高分子化合物的几何形状主要可分为线型、支链型和体型（网状）三种。它们的结构形状不同，因此在物理和机械性能方面也表现出不同。例如线型聚合物一般都

可以溶解在适当的溶剂中,且溶解后溶液的黏度非常大。大多热塑性树脂的物理机械性能如强度、弹性和塑性等都很好。

支链型聚合物的性能接近于线型聚合物,也具有可溶、可熔的性质。由于支链的存在增大了分子间的距离,减少了高分子链之间的作用力,使分子链容易卷曲变形,因此在相同的分子量和组成情况下,支链型聚合物的溶解度比线型聚合物大,弹性和塑性也有所提高,但强度和黏度则降低。

体型聚合物不溶不熔,它们往往是线型或支链型聚合物之间通过化学键交联而成,整个高聚物可以看作是一个大分子。体型聚合物具有较高的强度、弹性模量和较小的形变。

1.4.2 大分子的构造

分子的构造包括构成分子的原子的种类、原子的空间排列、分子上取代基和端基的种类以及组成高分子结构单元之间的排列顺序、支链的类型和数量、高分子链的长度等。

许多实验事实证明,大分子经常不是直线型,它们有时是卷曲的,有时甚至呈线团状,这种现象可以用大分子内单键的旋转来解释。

由于分子内旋转所形成的各种立体形态,叫做“构象”,也可称内旋转异构体。一个高分子链有成千上万个 C—C 键,则可以有无数个构象,但这种分子内旋转并不是无限自由的,受温度、高分子聚集态中分子间的相互作用、溶液中高分子与溶剂的相互作用以及外加力场的影响而改变。

高分子链能够改变构象的性质称为柔顺性,高分子链的柔顺性是相对而言的,它的对立面是刚性。衡量一个高分子链的柔或刚,就看它为克服分子内旋转的阻碍所需能量的大小。当温度升高时,大分子的热运动能量增加,分子内旋转加速,就使链变得柔顺了,所以温度是影响高聚物分子柔顺性的外因,但是高分子链柔顺性的内因则取决于大分子链的结构特点,如链的长短、分子间的作用力、链节上取代基的影响以及大分子主链上的结构。一般来说,在相同情况下,大分子链愈长可能采取的构象数目愈多。因此,化学结构相同时,长链比短链要柔顺些;分子间作用力愈小,链的柔顺性愈大,因此,非极性主链比极性主链柔顺,主链间含有氢键者比一般极性链又要刚性一点;取代基的影响包括取代基的极性、大小和相互之间距离。非极性的基团较极性基团柔顺,取代基小的要比大的柔顺些;在大分子主链上具有环状结构或共轭双键结构的聚合物,它要发生分子内旋转非常困难或完全受阻(后者)。这种链称之为刚性链,刚性链分子具有不溶不熔的特性。

分子中的原子或原子团在空间的排布不同而产生的立体异构包括光学异构和几何异构。光学异构是由于大分子链上存在手性原子而产生的,有 R 和 S 型。如果大分子链上的取代基同处于平面的一侧,全为一种构型,即—RRRR—或—SSSS—,称为全同立构(或等规立构)聚合物;如果取代基交替出现在平面的两侧,即—

RSRSRS—称为间同立构(或间规立构)聚合物;如果取代基无规地出现在平面的两侧,则称为无规聚合物。空间立构不同的聚合物,其性能有显著的差别。例如,等规聚丙烯的熔点为 175°C ,间规聚丙烯的熔点为 134°C ,无规聚丙烯在室温为液态。

而几何异构则是由分子中双键的存在而产生的,有 Z 型和 E 型。如共轭双烯类单体在形成大分子时,其 1,4-加成有顺式和反式两种异构体,两种不同的构型的异构体其性能不同,如聚-顺-1,4-异戊二烯是橡胶,聚-反-1,4-异戊二烯是塑料。

1.4.3 高分子的物理状态和主要性能

大分子通过分子间力聚集成聚合物,有些聚合物处于完全无定型状态,有些聚合物高度结晶,还有一些聚合物处于无定形和部分结晶状态。聚合物的结晶能力与大分子结构的规整性、分子间力、分子链柔性等有关,结晶程度还受到拉力、温度等外界条件的影响。线型聚乙烯分子结构简单规整,分子链柔顺,容易紧密排列,形成结晶,结晶度可达 90% 以上。带支链的高压聚乙烯结晶度只有 55%~60%。

聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯等大分子主链上有侧基,链的刚性增加,虽然有较大的次价力,也使堆砌困难,结晶倾向极低。

熔点是结晶聚合物的主要热转变温度,但因结晶聚合物往往结晶不完全,并有分子量分布问题,因此一般有一熔融温度范围。

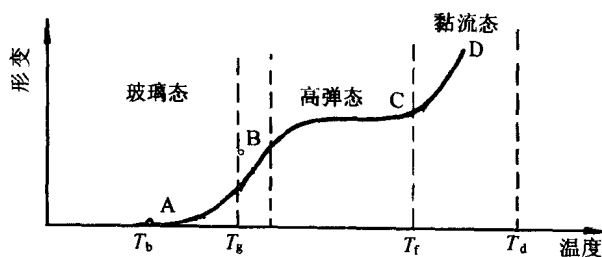


图 1-1 非晶态高聚物温度形变曲线

A—玻璃态;B—过渡区;C—高弹态(橡胶态);D—黏流态;
 T_b —脆化温度; T_g —玻璃化温度; T_f —黏流温度; T_d —分解温度

取一块非晶高聚物试样,对它施加一恒定的力,观察试样发生形变与温度的关系,可按温度区域划分成三种物理聚集状态:玻璃态、高弹态、黏流态。在玻璃态时,整个分子链的运动以及链段的内旋转都已冻结,分子的状态和分子的相对位置都被固定下来。高聚物虽具有一般固体的性质,但它们的分子排列仍然是极其紊乱的(与晶态完全不同),这种状态叫做玻璃态。这时外力作用下形变很小,形变是可逆和瞬时的,称作普弹形变。

高弹态时,聚合物呈弹性,加应力时产生缓慢的形变,除去外力后又会慢慢恢复原状,这种状态叫做高弹态。这时整个分子链不能运动,但各链段可以发生内旋转,

有可能把链的一部分卷曲或伸展,因此得到柔软而富有弹性的橡胶状物质,这种可逆形变称为高弹形变。高聚物能出现高弹态是不同于低分子化合物的主要特征之一(黏流态和玻璃态低分子化合物也有)。它兼有液体和固体的性质,例如它具有一定的形状、体积和刚性(大分子链不能移动),又有较大的膨胀系数和压缩性(链段在运动)。

在黏流态时,由于温度较高,分子易于活动,热运动能量促使高分子链和链段都可以移动。受外力时,分子间相互滑动而产生形变,除去外力后,不会恢复原状,形变是不可逆的。这和一般小分子液体相似,这种形变称作黏性流动形变或塑性形变。

高弹态向玻璃态的转变称玻璃化温度,以 T_g 表示;高弹态向黏流态的转变温度称黏流温度,以 T_f 表示。

在室温下,对某一高聚物来讲,总处于这三种状态中的一种。如果处于黏流态的称流动性树脂,如硅树脂、液体环氧树脂;处于高弹态的称为橡胶(弹性体),如硅橡胶、天然胶、丁苯胶;而处于玻璃态的称为塑料,如有机玻璃(PMMA)。

在玻璃态下,由于分子间的作用力,高聚物具有一定的机械强度,除非当温度更低,达到一定的温度 T_b ,在外力作用下大分子链断裂,这一温度称为脆化点,它是所有高分子性能的终止点,在这个温度以下高聚物处于脆态,链的柔顺性消失。因此对在玻璃态使用的塑料而言, T_b 是其使用温度的下限, T_g 则是上限。而对在高弹态使用的橡胶来说, T_g 又是其使用温度的下限。

玻璃化温度是高分子的链段从冻结到运动的一个转变温度,而链段运动是通过主链单键的内旋转来实现的,因此,凡是能影响高分子链柔性的因素,都对 T_g 有影响。减弱高分子链柔性或增加分子间作用力的因素,如引入刚性或极性基团,交联和结晶都使 T_g 升高;而增加高分子链柔性的因素,如加入增塑剂或溶剂、引进柔性基团等都使 T_g 降低。

1.5 聚合物的降解和老化

降解是聚合物在外界因素影响下,发生大分子主链或侧基团的断裂反应,并导致聚合物分子量变小的化学反应的总称,其中包括解聚、无规断裂、侧基和低分子物的脱除等反应。引起高分子降解的物理、化学因素很多,主要有光、热、氧、机械作用、化学试剂、高能辐射、生物作用、超声波等。降解过程可以看成是高分子形成的逆过程,降解的结果是高分子特有的高分子量、高强度、高弹性等优良性能降低或完全消失。不过事物是一分为二的,在自然界中,天然高分子的降解过程往往与形成过程一样重要。例如从淀粉水解制取葡萄糖,由粮食经微生物发酵酿酒等便是人类利用天然高分子降解的例子。

聚合物发生降解反应往往是受多种因素同时影响的,只是在某些情况下,某种因素起主导作用,或某些聚合物对某种因素更加敏感而已。